

法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

フェニルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

著者	中田 和秀, 藤尾 瑞枝
出版者	法政大学情報メディア教育研究センター
雑誌名	法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
巻	32
ページ	51-58
発行年	2018-06-01
URL	http://hdl.handle.net/10114/14311

フェニルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果

Substituent Effects on the Gas-Phase Stabilities of Phenyl Cations

中田 和秀¹⁾ 藤尾 瑞枝²⁾
Kazuhide Nakata and Mizue Fujio

¹⁾ 法政大学経営学部／法政大学自然科学センター

²⁾ 九州大学先端物質化学研究所

Substituent effects on the gas-phase stabilities of phenyl cations were computationally determined and analyzed by Yukawa-Tsuno equation to give the ρ value of -22.73 and the r^+ value of -0.20 with relatively inferior correlation. Phenyl cations possessing *para* -R groups show the envelope conformation of the benzene skeleton, which allows NBO interactions between the cationic p-orbital and the benzene- π -electron system. Such the orbital interactions caused the through-resonance effect in the cation. These facts conclude that phenyl cation cannot become an ideal σ^0 -reference system.

Keywords : Substituent Effect, Phenyl Cation, Yukawa-Tsuno Equation, DFT Calculation

1. はじめに

直線自由エネルギー関係則(LFER: Linear Free Energy Relationship)[1]は、反応機構や不安定化学種の構造を推定するための重要な手段の一つである。芳香族置換カルボカチオンの安定性に及ぼす置換基効果解析では、環置換基の電子効果を二種類に分離して取り扱う湯川-都野式(1)[2-3]が精度良く用いられる。

$$-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \sigma_R^+) \quad (1)$$

基準置換基定数 (σ^0) [4-5]は、環置換基が有する基本的な電子的能力を表す。共鳴置換基定数 ($\Delta \sigma_R^+$) は、カチオン中心と環置換基との間に働く π 軌道を通した付加的な電子効果 (直接共鳴効果) による安定化の能力を表しており、顕著な直接共鳴効果を内包する σ^+ [6]から直接共鳴効果を持たない σ^0 を減じることによって定義されている。実験的および理論的な研究から、解析の結果得られる共鳴要求度 (r^+

値) は、各カチオン系におけるパラ π 電子供与性基 (*para* -R 基) とカチオン中心との直接共鳴の度合いを表す反応定数であることが証明されている [7-10]。

式(1)は、計算化学によっても再現されることが明らかになっている[11]。すなわち、 σ^0 基準系として、ベンゼン環平面と側鎖平面を 90° に固定した環置換 α, α -ジメチルベンジルカチオン (**1c(X)**, Fig. 1) と対応する環無置換体 (**1c(H)**) とのヒドリド移動平衡を、 σ^+ 基準系として、完全最適化した平面構造をとる環置換 α, α -ジメチルベンジルカチオンと対応する環無置換体とのヒドリド移動平衡を、それぞれ採用し、各置換基定数を決定した。そして計算化学によって決定した種々のカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果を、これら置換基定数を用いて式(1)によって解析したところ、全ての場合で優れた直線相関が観測され、得られた r^+ 値は実験値を精度良く再現した。

近年、我々は、N'-フェニルグアニジニウムイオン (**2c**) の気相安定性に及ぼす置換基効果を解析した。

式(1)による解析の結果, **2c** は σ^0 基準系の **1c** ($r^+=0$) よりわずかに小さな r^+ 値 (-0.04) を与えた[12]。次に, グアニジニウム部位とベンゼン環を共平面に固定したカチオン(**2c**($\phi=0^\circ$))の置換基効果を解析した。構造を平面に無理に固定した **2c**($\phi=0^\circ$)では, 主に *m*-CHO や *m*-COMe といったメタ置換基と嵩高い側鎖(グアニジニウム部位)との直接的な相互作用のため相関精度は悪くなるものの, より小さな r^+ 値 (-0.14) が得られた。カチオン系 **2c** および **2c**($\phi=0^\circ$)が負の r^+ 値を示すという事実は, 現在の σ^0 基準系である **1c** が直接共鳴効果を示すカチオン系であり, 付加的な電子効果を全く示さない理想的な σ^0 基準系ではない事を示唆している。

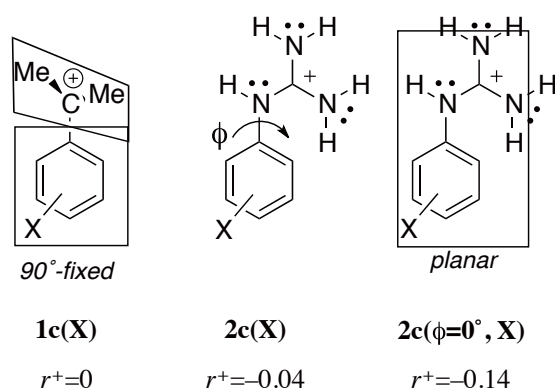


図 1. **1c**(X), **2c**(X), および **2c**($\phi=0^\circ$, X) の構造式。

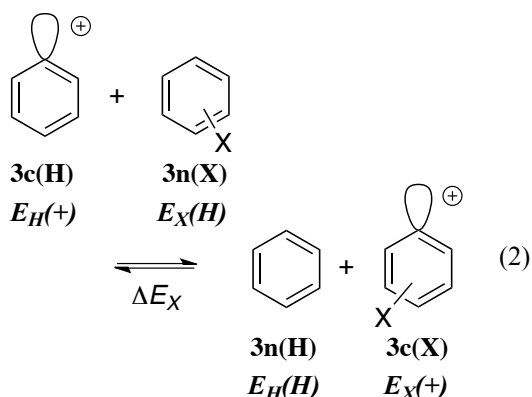
Fig. 2. Structural formula of **1c**(X), **2c**(X), and **2c**($\phi=0^\circ$, X).

種々のカチオン系に働く直接共鳴効果の度合いを正確に見積もるためには, 付加的な電子効果を内包しない理想的な σ^0 値を決定することが必要である。この観点から, 本研究ではフェニルカチオン (**3c**) を選択し, 安定性に及ぼす置換基効果を検討した。**3c** は, カチオン性空 p 軌道がベンゼン π 電子系に直交しており, 構造上直接共鳴効果を示さず理想的な σ^0 基準系になると期待される。

2. 方法

環置換フェニルカチオン (**3c**(X)) の相対気相安定性は, 対応する無置換体 (**3c**(H)) との等電子反応(2)のエネルギー差 (ΔE_X) として決定した。反応(2)は, 中性基質が環置換ベンゼン (**3n**(X)) であり, **3c**(X) と **3c**(H) との間のヒドリド移動平衡である。構造式において, X は環置換基を表す。環置換基としては,

電子供与性の *p*-Me₂N 基から電子求引性の *p*-NO₂ まで, 電子的に多様な 27 種類の官能基を導入した。



式中の E は各化学種のエネルギーを表す。**3c**(X)の ΔE_X は下式で与えられる。

$$\Delta E_X = E_H(H) + E_X(+) - E_H(+) - E_X(H) \quad (3)$$

各化学種の構造は, B3LYP/6-311+G(2d,p)レベル[13]の DFT 計算[14-15]によって最適化した。得られた構造は, 振動計算によって安定構造である事を確認した。一つの環置換体について複数のコンホメーションを取ることができる場合には, 可能と思われる全てのコンホメーションについて最適化計算を実行した。得られたエネルギー E の中から最も小さな E を安定性の決定に使用した。**3c**(X)の解析結果をより詳細に検討するため, ベンゼン環を構成する原子を同一平面に固定したフェニルカチオン (**4c**(X)), および, ベンゼン環骨格をベンゼン (**3n**(H)) と一致させて固定したフェニルカチオン (**5c**(X)) についても同様に ΔE_X を決定した。

これらの理論計算は, 法政大学情報メディア教育研究センターのラボラトリにインストールされた Gaussian 16 プログラム[16]を利用して実行した。また, 分子構造を表示するため GaussView 6 を使用した。

得られた置換基効果は, 式(1)によって解析した。その際, 置換基定数は文献[11]記載の方法によって B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルで決定したものを使用した。

また, r^+ 値に反映される直接共鳴の作用機構について検討するため NBO 解析[17-19]を行った。

なお, 本報告において, カチオンを示すため各化学種を示す番号の後に **c** を付加し, 中性基質を示すため **n** を付加した。また, 置換基 **X** は括弧内に表示した。

3. 結果および考察

3.1. 構造とエネルギー

3c(H), **3c(p-Me₂N)**, および **3c(m-MeO)** の最適化構造を Fig. 2 に示す。

3c(H) では、構成する全ての原子が同一平面上に位置している。ベンゼン環内の炭素-炭素 (C-C) 結合がなす角度は、 $\angle C^2C^1C^6 = 147.5^\circ$, $\angle C^1C^2C^3 = \angle C^1C^6C^5 = 104.0^\circ$, $\angle C^2C^3C^4 = \angle C^6C^5C^4 = 121.6^\circ$, および、 $\angle C^3C^4C^5 = 121.2^\circ$ であった。カチオン中心 (C¹) から遠いメタ位からパラ位にかけての構造はベンゼン環の構造と同等である一方、カチオン中心近傍の構造はベンゼン環と比較して大きく変形していることを示している。カチオン中心の sp² 混成軌道の一つに電子が入っていないため、クーロン反発は C¹-C² 結合と C¹-C⁶ 結合の間にのみ存在する。そのため $\angle C^2C^1C^6$ が大きく開いて直線状に近づき、変形した構造を与えたと考えられる。また、 $\angle C^2C^1C^6$ が直線状に近づくために C¹ はベンゼン環の中心方向に移動し、C¹-C² 結合と C¹-C⁶ 結合が顕著に短くなったと考えられる。全置換体で $\angle C^2C^1C^6$ は $132^\circ \sim 150^\circ$ の範囲にあり、全置換体でカチオン中心近傍が変形した構造が観測された。

3c(p-Me₂N) は、上記のカチオン中心近傍の変形に加えて、C¹ が他の原子 (C²~C⁶) が構成する平面から跳ね上げられたエンベロープ型の構造を示す。類似の構造は、p-NH₂, p-MeO, p-OH, p-MeO-*m*-Cl 体でも観測された。このような構造は、カチオン性空 p 軌道とベンゼンπ電子系との相互作用を許容し、直接共鳴安定化を生起する可能性を示唆する。一方で、p-Me₂N 置換基上の窒素原子は僅かではあるがピラミダル構造を示しており、直接共鳴効果が働いているとしても顕著では無いことを示している。

3c(m-Me₂N) は、カチオン中心近傍の変形に加えて、ベンゼン環が全体的に僅かに捩じれた構造を取っている。また、オルト位の水素原子 (H⁷ および H¹¹) は、互いにベンゼン環平面から反対方向に跳ね上がったコンホメーションを示す。Me₂N 基は、N 原子上の非共有電子対とベンゼンπ電子系が最大の相互作用を示さないように僅かに捩じれた構造を取っているものの、ピラミダル構造は顕著では無く、ベンゼン環との距離 (1.328Å) も p-Me₂N 体のそれ (1.345Å) よりも小さい。これらの構造上の特徴は、*m*-Me₂N 基の N 原子上の非共有電子対がベンゼン環に非局在

化し、負電荷がカチオン中心に隣接するオルト位の炭素原子 (C² および C⁶) に主に分布することによ

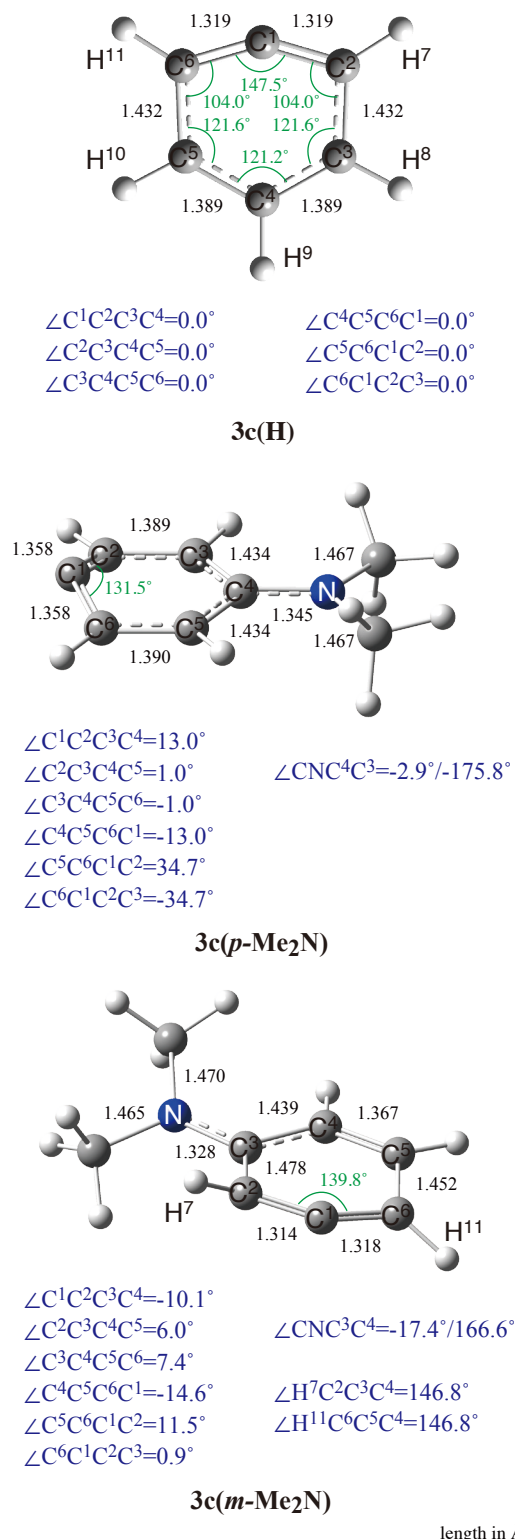


図 2. **3c(H)**, **3c(p-Me₂N)**, および **3c(m-Me₂N)** の構造。

Fig. 2. Structures of **3c(H)**, **3c(p-Me₂N)**, and **3c(m-Me₂N)**.

て **3c(m-Me₂N)** が安定化していることを示している。同様に非共有電子対を有する電子供与性の *m*-MeO 基の導入によっても類似の構造が観測された。

式(2)を利用して決定した **3c(X)**, **4c(X)** および **5c(X)** の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) を Table 1 にまとめた。平面に固定した **4c** は、電子供与性基の導入により安定化し、例えば *p*-Me₂N 基の導入により約 10 kcal mol⁻¹ の安定化を示した。また、電子求引性基の導入により不安定化し、例えば *p*-NO₂ 基の導入により約 19 kcal mol⁻¹ の不安定化を示した。**3c** の $-\Delta E_X$ は、電子求引性基側では **4c** と同一の値を示す一方、電子供与性基側では特に *para* -R 置換体および *m*-Me₂N 体において **4c** と比較して大きな値 (顕著な安定化) を示した。**5c(H)** は **3c(H)** に対して約 30 kcal mol⁻¹ の不安定化を示した。**5c** への環置換基の導入によって大きな置換基効果が観測された。

表 1. 相対気相安定性 ($-\Delta E_X$).^a

Table 1. Relative gas-phase stabilities ($-\Delta E_X$).^a

Substituents ^b	3c ^c	4c ^c	5c ^c
<i>p</i> -Me ₂ N	14.81	9.60	25.15
<i>p</i> -NH ₂	6.93	4.28	14.41
<i>m</i> -Me ₂ N	24.50	15.76	31.24
<i>p</i> -MeO	1.65	1.42	5.10
<i>p</i> -OH	-2.31	-2.32	-0.64
<i>p,m</i> -Me ₂	7.89	7.89	9.03
<i>p</i> -MeO- <i>m</i> -Cl	-2.57	-3.20	2.75
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	6.05	6.05	7.74
<i>p</i> -Me	3.00	2.98	4.15
<i>m</i> -MeO	7.17	5.67	7.83
<i>m</i> -Me	5.23	5.23	5.05
H	0.00	0.00	0.00
	(0) ^d	(0.00) ^d	(-30.49) ^d
<i>p</i> -F	-9.73	-9.73	-9.11
<i>p</i> -Cl	-8.04	-8.04	-6.76
<i>m</i> -F	-8.62	-8.62	-9.56
<i>m</i> -Cl	-6.28	-6.28	-6.02
<i>m</i> -CF ₃	-11.39	-11.39	-10.97
<i>m</i> -CHO	-3.47	-3.47	0.22
<i>m</i> -COMe	2.08	2.08	5.81
<i>m</i> -CN	-16.07	-16.07	-15.51
<i>m</i> -NO ₂	-16.91	-16.91	-15.60
<i>p</i> -CF ₃	-11.66	-11.68	-11.67
<i>p</i> -CHO	-9.14	-9.14	-6.68
<i>p</i> -COMe	-4.84	-4.84	-0.61
<i>p</i> -CN	-16.05	-16.05	-16.08
<i>p</i> -NO	-13.03	-13.03	-4.61
<i>p</i> -NO ₂	-18.51	-18.51	-19.03

a) Determined at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level in unit of kcal mol⁻¹.

b) Ring substituents (X).

c) Estimated with Eq. (2).

d) Stabilities of ring unsubstituted cation relative to **3c(H)**.

3.2. 置換基効果解析

3c(X), **4c(X)**, および **5c(X)** の相対気相安定性 ($-\Delta E_X$) に及ぼす置換基効果を式(1)を用いて解析した。解析結果は Table 2 にまとめた。

表 2. 置換基効果解析の結果^a

Table 2. Results of substituent effects analyses.^a

c□□□□□ n ^d	ρ	<i>r</i> ⁺	R ^b	SD ^c	
3c (all)	-23.99	-0.21	0.952	3.37	27
3c (<i>para</i>) ^e	-22.73	-0.20	0.985	1.88	15
4c (all)	-22.69	-0.34	0.978	2.11	27
4c (<i>para</i>) ^e	-22.25	-0.36	0.991	1.38	15
5c (all)	-22.74	0.25	0.882	5.81	27

a) Analyzed using Yukawa-Tsuno Eq. (1).

b) Correlation coefficient.

c) Standard deviation.

d) Number of substituents involved in the analysis.

e) Analyses were performed for the set of *para*-substituted derivatives.

3c(X) の $-\Delta E_X$ に関する湯川-都野プロットを Fig. 3 に示す。白丸(○)で示した σ^0 プロットは、重回帰によって得られた相関線から大きく左に片寄りをして示している。対応する σ^0 プロットは、黒丸(●)で表されており、その多くが相関線の近傍に分布している。*p*- π -電子供与性置換基 (*p*-Me₂N, *p*-NH₂, *p*-MeO, *p,m*-Me₂, *p*-*t*-Bu, *p*-Me, *p*-OH, *p*-MeO-*m*-Cl, *p*-F および *p*-Cl) については、白い四角(□)で表されたみかけの σ^0 プロットを線分 σ^0 - σ^+ (●-○) を 0.21 : 1.21 に外分して決定した場合に最も良い相関線を与えた。その結果、 $\rho = -23.99$, $r^+ = -0.21$ の直線相関が得られた。この場合、相関係数 (R) は 0.952, 標準偏差 (SD) は 3.37 を示し、他のカチオン系の式(1)を用いた置換基効果解析に比べて相関精度は劣っている。前項で述べたとおり、**3c(m-Me₂N)** および **3c(m-MeO)** は、置換基の N または O 原子上の非共有電子対がそれぞれベンゼン環に非局在化し、負電荷がカチオン中心に隣接するオルト位の炭素原子 (C² および C⁶) に主に分布することによって静電的に安定化している。そのような付加的な安定化によって対応するプロットが相関線から大きく上方に逸脱したと考えられる。

3c(m-COMe) の NBO 解析によって、*m*-COMe 置換基の酸素原子の非共有電子対および炭素-炭素 σ 結合から C¹ 上のカチオン性空 p 軌道への電子移動に相当する Donor-Acceptor 相互作用 (それぞれ 0.18 kcal

mol⁻¹ および 0.17 kcal mol⁻¹) が観測された。また, **3c(m-CHO)** の NBO 解析によって, *m*-CHO 置換基の酸素原子の非共有電子対および炭素-水素 σ 結合から C¹ 上のカチオン性空 p 軌道への電子移動に相当する Donor-Acceptor 相互作用 (それぞれ 0.16 kcal mol⁻¹ および 0.23 kcal mol⁻¹) が観測された。これら *m*-COMe 基と *m*-CHO 基とカチオン性空 p 軌道との距離はベンジル位カチオン系等と比較して小さく, 直接的な静電的安定化も有意に働いていると推察される。こ

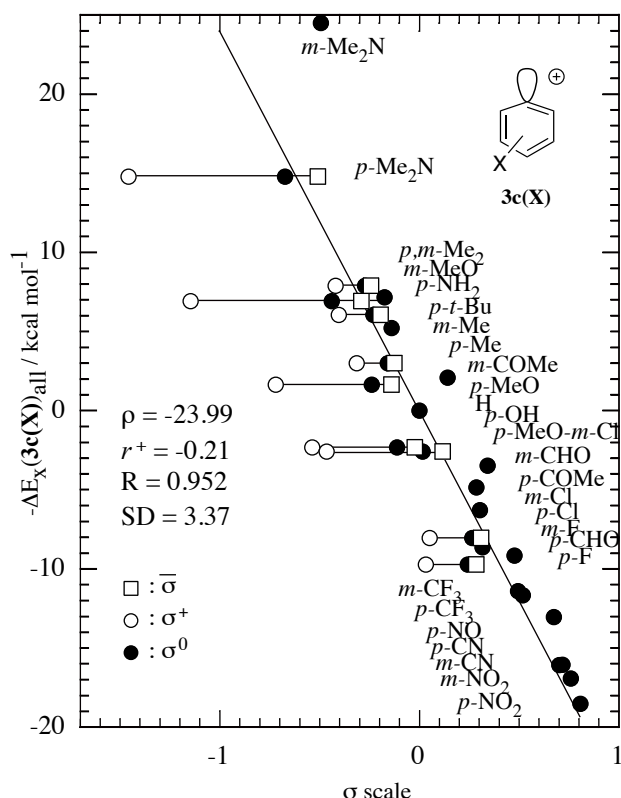


図 3. **3c(X)** の湯川-都野プロット.

Fig. 3. The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of **3c(X)**.

れらの要因によって **3c(m-COMe)** および **3c(m-CHO)** のプロットは相関線から顕著に逸脱したと考えられる。

Fig. 3 で観測されたとおり, **3c(X)** の置換基効果解析ではメタ置換体のプロットが相関精度を低下させる主要因となっている。そこでパラ置換体の安定性データのみで置換基効果解析を行った。得られた湯川-都野プロットを Fig. 4 に示す。解析の結果, $\rho = -22.73$, $r^+ = -0.20$ の直線相関が得られた。この場合, 相関係数 (R) は 0.985, 標準偏差 (SD) は 1.88 を示し, 他のカチオン系と比べて相関精度は未だ不十分であるが, 全置換体を含んだデータセットに対する解析結果と比較すると相関精度は改善された。全置

換体とパラ置換体との解析結果の比較では, ρ 値および r^+ 値に顕著な差異は認められない。したがって, **3c(X)** の r^+ 値は -0.20 であると考えられる。この r^+ 値は, 平面固定グアニジニウムイオン (**2c($\phi=0^\circ$)**) の r^+ 値 (-0.14) [12] よりも小さく, **2c($\phi=0^\circ$)** でもカチオン中心と *para*-R 基との間に直接共鳴相互作用が働いていることを示唆している。前述のとおり, いくつかの *para*-R 基で C¹ が他の原子 (C²~C⁶) が構成する平面から跳ね上げられたエンベロープ型の構造

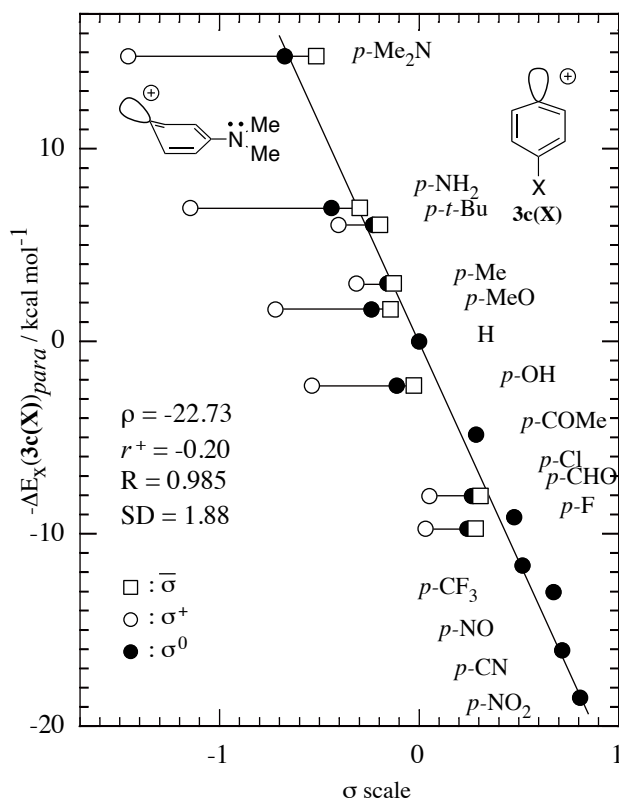


図 4. パラ置換 **3c(X)** の湯川-都野プロット.

Fig. 4. The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of *para*-substituted **3c(X)**.

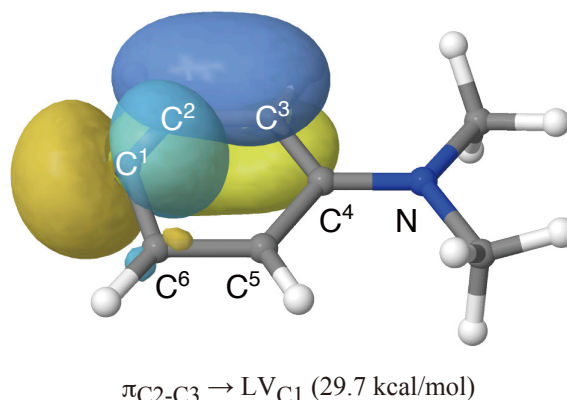


図 5. **3c(p-Me₂N)** の NBO 相互作用.

Fig. 5. NBO interactions in **3c(p-Me₂N)**.

が観測された。このような構造は、カチオン性空 p 軌道とベンゼン π 電子系との相互作用を許容する。そのような相互作用の大きさを見積もるため、NBO 解析を行った。 $3c(p\text{-Me}_2\text{N})$ に対する NBO 解析の結果、オルト位の炭素とメタ位の炭素間の π 結合 ($C^2\text{--}C^3$ および $C^5\text{--}C^6$ の π 結合) から C^1 上のカチオン性空 p 軌道への電子移動に相当する Donor-Acceptor 相互作用 (それぞれ $29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $29.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) が観測された (Fig. 5)。この事実は、 $3c(X)$ がこれらの NBO 軌道相互作用を通して直接共鳴安定化を生起する可能性を示唆する。

強い $para\text{-}R$ 基を導入した $3c(X)$ に見られるエンベロープ型の構造が有意の直接共鳴効果を惹起する場合は、 $3c(X)$ は理想的な σ 基準系とはならない。そこでベンゼン環骨格およびそこに接続する水素原子を平面に固定した $4c(X)$ について置換基効果を解析した。全置換体に対して置換基効果を解析したところ、 $\rho = -22.69$, $r^+ = -0.34$ の直線相関が得られた (Fig. 6)。この場合、相関係数 (R) は 0.978 、標準偏差 (SD) は 2.11 を示し、相関精度は $3c(X)$ の解析結果と比較して大きな改善は見られなかった。各プロットの相関線からの逸脱の仕方も $3c(X)$ と類似しており、特に $m\text{-Me}_2\text{N}$ 体、 $m\text{-COMe}$ 体、および $m\text{-CHO}$ 体のプロットの逸脱が顕著である。そこでパラ置換体の安定性データのみで置換基効果解析を行ったところ、Fig. 7 に示された湯川-都野プロットが得られた。解析の結果、 $\rho = -22.25$, $r^+ = -0.36$, $R = 0.985$, $SD = 1.88$ の良い直線相関が得られた。置換基の選択によって相関結果 (ρ 値および r^+ 値) が顕著に変化しなかったことから、 $4c(X)$ の r^+ 値は -0.36 であると考えられる。 $4c(p\text{-Me}_2\text{N})$ について NBO 解析を行ったところ、 $3c(p\text{-Me}_2\text{N})$ で観測されたようなベンゼン π 電子系とカチオン性空 p 軌道との間の軌道相互作用は見られなかった。また、 $4c(X)$ の r^+ 値 (-0.36) は、フェニルアミノメチルカチオンの二面角の変化に伴う r^+ 値の変化から予測された直接共鳴効果が全くない場合の r^+ 値 (-0.24) [20] よりも小さな値を示した。これらの事実から、 $4c(X)$ ではカチオン中心と $para\text{-}R$ 基との間に直接共鳴効果は働いていないものの、特にメタ置換体で見られる相関線からの顕著な逸脱のために理想的な σ 基準系として利用することはできないと結論される。

フェニルカチオンの環骨格を中性のベンゼンの環骨格に一致させて固定した $5c(X)$ の置換基効果を解析したところ Fig. 8 に示す湯川-都野プロットが得られた。解析の結果、 $\rho = -22.74$, $r^+ = 0.25$, $R = 0.882$,

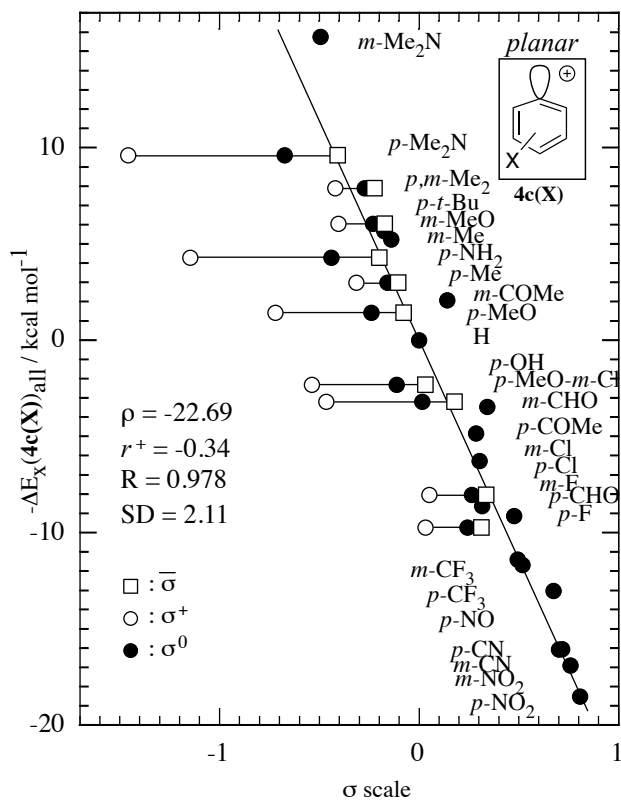


図 6. $4c(X)$ の湯川-都野プロット。

Fig. 6. The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of $4c(X)$.

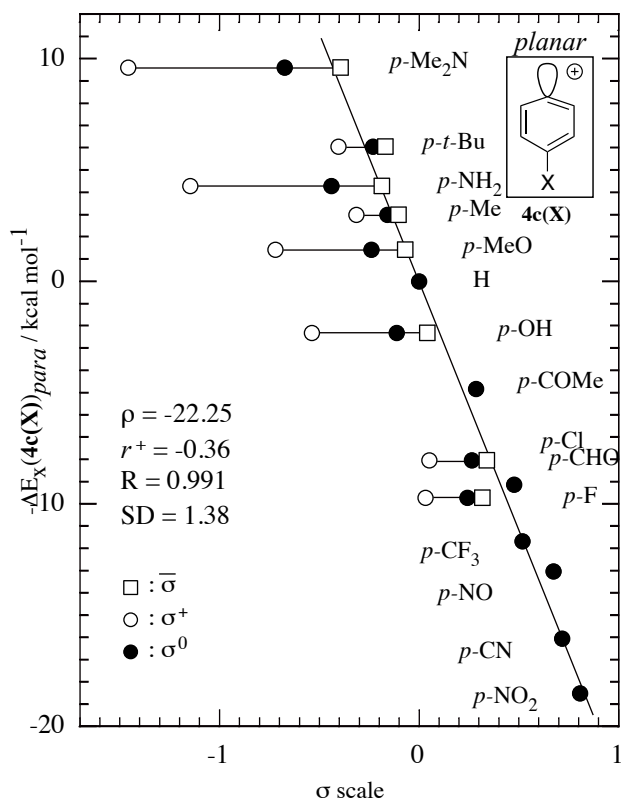


図 7. パラ置換 $4c(X)$ の湯川-都野プロット。

Fig. 7. The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of $para\text{-substituted } 4c(X)$.

SD = 5.81 の直線相関が得られた。**3c(X)**および**4c(X)**の湯川-都野プロット (Fig. 3 および Fig. 6) と同様、*m*-Me₂N 体、*m*-COMe 体、および *m*-CHO 体のプロットの相関線からの逸脱が顕著である。さらに、パラ電子求引性置換体のプロットの逸脱も見られる。この事実は、**3c(X)**および**4c(X)**の湯川-都野プロットで見られる主にメタ置換体のプロットの相関線からの逸脱に起因する相関精度の低下が、フェニルカチオン特有の大きく変形した環構造に起因するものではなく、カチオン中心 (C⁺) と置換基が近接していることによる特異な相互作用によるものであることを示唆している。

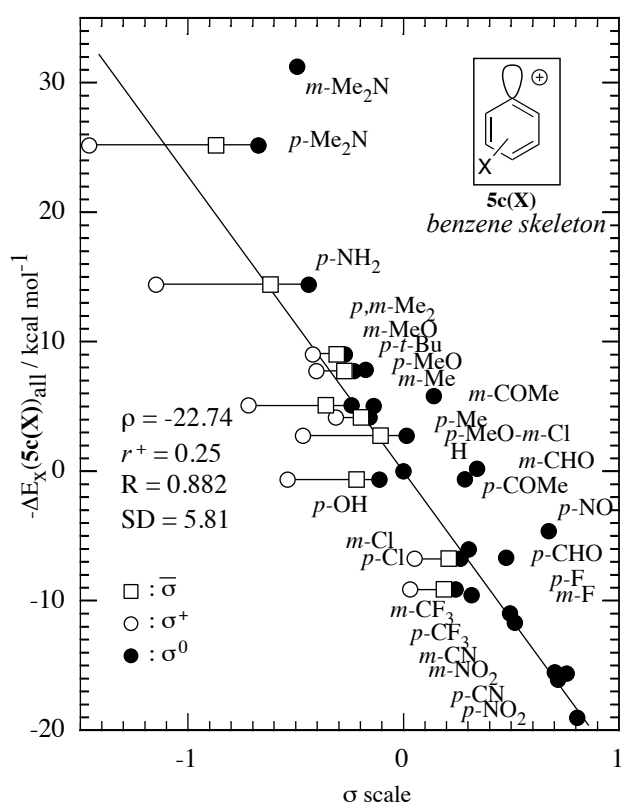


図 8. **5c(X)** の湯川-都野プロット.

Fig. 8. The Y-T plot on $-\Delta E_X$ of **5c(X)**.

本研究報告では、フェニルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果を湯川-都野式(1)を用いて解析した。本カチオン系は、置換基効果に直接共鳴効果を内包すること、および、主にメタ置換体のプロットが相関精度を低下させることから、 σ^0 基準系として適切ではないことが明らかになった。今後、多くの置換基で精度良く置換基効果解析が行われうる理想的な σ^0 基準系を探索する予定である。

4. 結論

フェニルカチオンの気相安定性に及ぼす置換基効果を計算化学的に決定し、湯川-都野式(1)で解析した。

完全最適化カチオン **3c(X)** の置換基効果解析では、 $\rho = -23.99$, $r^+ = -0.21$, 相関係数 (R) = 0.952, 標準偏差 (SD) = 3.37 が得られた。相関精度は低く、特に *m*-Me₂N, *m*-CHO, *m*-COMe 体のプロットが、相関線から顕著に逸脱した。本カチオンでは、カチオン中心が C⁺ であり、メタ置換基に近接している。そのため、置換基のサイズが大きく、非共有電子対を有する上記メタ置換基は、well-behaving な置換基になり得ない。**3c(X)** のパラ置換体のみに対する置換基効果解析では、 $\rho = -22.73$, $r^+ = -0.20$, $R = 0.985$, SD = 1.88 が得られた。相関精度は改善したが、相関結果 (ρ 値および r^+ 値) は変化しなかったことから、**3c(X)** の r^+ 値は -0.20 であると決定された。*para*-R 基を有する **3c(X)** はエンベロップ型の構造を示し、NBO 解析からカチオン中心とベンゼン π 電子系との相互作用が明らかになった。**3c(X)** には直接共鳴効果が作用しており、低い相関精度と合わせて、理想的な σ^0 基準系では無いことが明らかになった。

ベンゼン環部分を平面に固定した **4c(X)** の置換基効果解析では、全置換体で $\rho = -22.69$, $r^+ = -0.34$, $R = 0.978$, SD = 2.11, パラ置換体のみで $\rho = -22.25$, $r^+ = -0.36$, $R = 0.985$, SD = 1.88 の直線相関が得られた。**4c(X)** の r^+ 値 (-0.36) は直接共鳴効果が全くないカチオン系の r^+ 値に近いと考えられる一方で、相関精度が高くないため理想的な σ^0 基準系では無いと結論された。

環構造をベンゼンに一致させて固定した **5c(X)** の置換基効果解析の相関精度は、**3c(X)** および **4c(X)** と同様、高くないという結果が得られた。この事実から、**3c(X)** および **4c(X)** で見られた高くない相関精度が、フェニルカチオンに特徴的な環構造の変形によるものではなく、カチオン中心と置換基が近接することによる両者の特異的な相互作用が原因であることが明らかになった。

謝辞

計算機およびソフトウェアの使用に関して、多くのサポートをしていただきました法政大学情報メディア教育研究センターの常盤祐司先生、藤井聡一郎先生、森幹彦先生に感謝申し上げます。

置換基効果解析に関して、多くの助言をいただきました九州大学先端物質化学研究所の三島正章先生に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Shorter, In *Correlation Analysis in Chemistry*, Chapman NB, Shorter J (eds), Plenum Press: New York, 119 (1978).
- [2] Y. Tsuno and M. Fujio, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 129-139 (1996).
- [3] Y. Tsuno and M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 267-385 (1999).
- [4] Y. Yukawa and Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971 (1959).
- [5] Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2274 (1966).
- [6] H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
- [7] K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 561-572 (1996).
- [8] K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 573-582 (1996).
- [9] K. Nakata, M. Fujio, M. Mishima, Y. Tsuno, and K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **11**, 857-870 (1998).
- [10] 中田和秀, 中島弘一, 太田九二, 藤尾瑞枝, 三島正章, 都野雄甫, 西本吉助, 法政大学計算科学研究センター研究報告, **11**, 37-41 (1998).
- [11] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 323-335 (2003).
- [12] K. Nakata, H.-U. Siehl, G. Maas, and M. Fujio, *J. Phys. Org. Chem.*, **29**, 741-749 (2016).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [16] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [17] NBO 6.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold F. (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013); <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
- [18] Weinhold, F.; Landis C. R. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [19] Weinhold, F.; Landis C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge, New Jersey, 2012.
- [20] 中田和秀, ハンス・ウルリッヒ・ジール, 藤尾瑞枝, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, **31**, 30-38 (2017).